

PUBLICATION NUMBER : 01028337
PUBLICATION DATE : 30-01-89

APPLICATION DATE : 24-07-87
APPLICATION NUMBER : 62184943

APPLICANT : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE;

INVENTOR : TERASHITA MICHIAKI;

INT.CL. : C22C 9/06

TITLE : HIGH-STRENGTH AND HIGH-CONDUCTIVITY COPPER ALLOY

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the titled copper alloy excellent in workability, corrosion resistance, and heat resistance, by specifying the composition of a copper alloy.

CONSTITUTION: This copper alloy has a composition consisting of, by weight, 0.01~5.0% of one or more kinds among <4~10% Ni, 0.6~5.0% Si, 0.05~5.0% Zn, 0.01~5.0% Mn, 0.005~0.8% each of Mg and Ca, 0.05~1.0% Cd, and 0.001~0.5% Ag, 0.005~0.5% Ag, 0.005~0.5% of one or more kinds among 0.01~0.4% Cr, 0.005~0.4% each of V and Ti, 0.005~0.2% each of Y and Zr, and 0.01~0.4% each of Co, Fe-P compound (Fe_xP_y), Cr-P compound (Cr_xP_y), and Co-P compound (Co_xP_y), further 0.001~2.0% of one or more kinds among 0.05~2.0% Al, 0.001~0.1% Pb, 0.001~0.05% each of In, Ga, Ge, Sb, and Te, 0.0005~0.02% each of As and Bi, 0.005~0.2% Be, 0.001~0.5% B, and 0.001~0.2% rare-earth elements, and the balance Cu.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-028337

(43)Date of publication of application : 30.01.1989

(51)Int.Cl.

C22C 9/06

(21)Application number : 62-184943

(22)Date of filing : 24.07.1987

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(72)Inventor : ASAI MASATO
OYAMA YOSHIMASA
TANIGAWA TORU
TERASHITA MICHIAKI

(54) HIGH-STRENGTH AND HIGH-CONDUCTIVITY COPPER ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled copper alloy excellent in workability, corrosion resistance, and heat resistance, by specifying the composition of a copper alloy.

CONSTITUTION: This copper alloy has a composition consisting of, by weight, 0.01W5.0% of one or more kinds among <4W10% Ni, 0.6W5.0% Si, 0.05W5.0% Zn, 0.01W5.0% Mn, 0.005W0.8% each of Mg and Ca, 0.05W1.0% Cd, and 0.001W0.5% Ag, 0.005W0.5% Ag, 0.005W0.5% of one or more kinds among 0.01W0.4% Cr, 0.005W0.4% each of V and Ti, 0.005W0.2% each of Y and Zr, and 0.01W0.4% each of Co, Fe-P compound (FexPy), Cr-P compound (CrxPy), and Co-P compound (CoxPy), further 0.001W2.0% of one or more kinds among 0.05W2.0% Al, 0.001W0.1% Pb, 0.001W0.05% each of In, Ga, Ge, Sb, and Te, 0.0005W0.02% each of As and Bi, 0.005W0.2% Be, 0.001W0.5% B, and 0.001W0.2% rare-earth elements, and the balance Cu.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑤ Int. Cl.⁴

C 22 C 9/06

識別記号

庁内整理番号

6735-4K

④ 公開 昭和64年(1989)1月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高力高導電性銅合金

⑯ 特 願 昭62-184943

⑰ 出 願 昭62(1987)7月24日

⑱ 発 明 者 浅 井 真 人 栃木県日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光
電気精銅所内

⑲ 発 明 者 大 山 好 正 栃木県日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光
電気精銅所内

⑳ 発 明 者 谷 川 徹 栃木県日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光
電気精銅所内

㉑ 発 明 者 寺 下 道 明 栃木県日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光
電気精銅所内

㉒ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 箕 浦 清

明 細 書

1. 発明の名称

高 力 高 導 電 性 銅 合 金

2. 特許請求の範囲

(1) 4.0 wt%を越えて10wt%以下のNiと、0.6
～5.0 wt%のSiと、Zn 0.05～5.0 wt%、
Mn 0.01～5.0 wt%、Mg 0.005～0.8 wt%、
Ca 0.005～0.8 wt%、Cd 0.05～1.0 wt%、
Ag 0.001～0.5 wt%の範囲内で何れか1種又
は2種以上を合計0.01～5.0 wt%と、Cr 0.01
～0.4 wt%、V 0.005～0.4 wt%、Ti 0.005
～0.4 wt%、Y 0.005～0.2 wt%、Zr 0.005
～0.2 wt%、Co 0.01～0.4 wt%、Fe-P化
合物(Fe_xPy) 0.01～0.4 wt%、Cr-P
化合物(Cr_xPy) 0.01～0.4 wt%、Co-
P化合物(Co_xPy) 0.01～0.4 wt%の範囲
内で何れか1種又は2種以上を合計0.005～
0.5 wt%とを含み、更にAl 0.05～2.0 wt%、
Pb 0.001～0.1 wt%、In 0.001～0.05wt%、

Ga 0.001～0.05wt%、Ge 0.001～0.05wt%、
As 0.0005～0.02wt%、Sb 0.001～0.05wt%、
Bi 0.0005～0.02wt%、Te 0.001～0.05wt%、
Be 0.005～0.2 wt%、B 0.001～0.5 wt%、
希土類元素0.001～0.2 wt%の範囲内で何れか
1種又は2種以上を合計0.001～2.0 wt%含み、
残部Cuと不可避免の不純物からなる高力高導電
性銅合金。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の銅合金において、
O₂含有量を50ppm以下、S含有量を10ppm以下
とする高力高導電性銅合金。

(3) 特許請求の範囲第1項又は第2項記載の銅合
金において、析出物の粒径を10μm以下とする
高力高導電性銅合金。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は強度、加工性、導電性(熱伝導性)、
耐食性、耐熱性等が優れ、小型化された電子機
器用精密部品の製造に適した高力高導電性銅合
金に関するものである。

(従来の技術)

電子機器、特に半導体 (IC, トランジスタ) のリード、コネクタ、スイッチ、接点ばね等には、強度、加工性、耐食性及び導電性に優れたCu合金が要求されている。このような合金として強度が優れたCu-Be系合金やCu-Ti系合金が知られているが、これ等の合金は高価であり、Cu-Ni-Sn系スピノーダル合金は導電率が10% IACS以下と低く、加工性も乏しく、またCu-Ni-Al系合金も同様である。このためCu-Sn系合金、即ちリン青銅、特にSnを6~8wt% (以下wt%を%と略記) 含むばね用リン青銅が多用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記ばね用リン青銅は60~80Kg/mm²程度の強度を有するも、比較的高価なSnを多量に含むばかりか、導電率が10~15% IACSと低く、更に半田接合強度の経時劣化や腐食割れ感受性の面から実用上大きな欠陥となっている。このため

- 3 -

ていること。

- (4) 半田接合強度やSn, Sn-Pb合金メッキの密着性が長期にわたり安定していること。
- (5) 電子機器用途ではSnやSn合金の外にAu, Ag, Ni等のメッキが多用されており、これ等のメッキ性にも優れていること。

(問題点を解決するための手段)

本発明はこれに鑑み種々検討の結果、特に強度、加工性、導電性 (熱伝導性)、耐食性、耐熱性が優れ、小型化された電子機器用精密部品、例えば半導体のリードフレーム、コネクタ、ソケット等に適した高力高導電性銅合金を開発したものである。

即ち本発明銅合金は4.0%を越えて10%以下のNiと、0.6~5.0%のSiと、Zn0.05~5.0%, Mn0.01~5.0%, Mg0.005~0.8%, Ca0.005~0.8%, Cd0.05~1.0%, Ag0.001~0.5%の範囲内で何れか1種又は

- 5 -

Cu-Fe系合金、例えばC194合金やC195合金が1部で利用されているが、強度が45~65Kg/mm²程度で加工性が劣るため、用途が限定されている。

近年電子機器は小型化、高集積化の傾向にあり、これ等に使用するCu合金として強度と導電性の向上が強く望まれている。また多量に使用するためには安価であり、半導体等の面実装化の動向に答えるためには半田接合強度やSnやSn-Pb合金メッキの密着信頼性も要求される。このような要求に応じて従来合金に替るにはより高性能で、低コストなパフォーマンスの合金が必要である。即ち、

- (1) 強度と導電率のより高度なバランスの取れた合金、例えば強度70~100Kg/mm²、導電率10~15% IACSの特性を有すること。
- (2) コスト的に安いこと、例えば合金成分が安価であると同時に、製造プロセスが単純化されていること。
- (3) 加工性、耐食性、耐応力腐食割れ性に優れ

- 4 -

2種以上を合計0.01~5.0%と、Cr0.01~0.4%, V0.005~0.4%, Ti0.005~0.4%, Y0.005~0.2%, Zr0.005~0.2%, Co0.01~0.4%, Fe-P化合物 (Fe_xP_y) 0.01~0.4%, Cr-P化合物 (Cr_xP_y) 0.01~0.4%, Co-P化合物 (Co_xP_y) 0.01~0.4%の範囲内で何れか1種又は2種以上を合計0.005~0.5%とを含み、更にAl0.05~2.0%, Pb0.001~0.1%, In0.001~0.05%, Ga0.001~0.05%, Ge0.001~0.05%, As0.0005~0.02%, Sb0.001~0.05%, Bi0.0005~0.02%, Te0.001~0.05%, Be0.005~0.2%, B0.001~0.5%, 希土類元素0.001~0.2%の範囲内で何れか1種又は2種以上を合計0.001~2.0%含み、残部Cuと不可避免的不純物からなることを特徴とするものである。

本発明合金は上記組成に配合して溶解鑄造した鑄塊に熱間加工と冷間加工を施して造られる。例えば700~1000℃に加熱して熱間圧延又は熱

- 6 -

間押出を行ない、600℃以上で加工を終了し、直ちに水冷し、望ましくは10℃/秒以上の速度で400℃以下まで冷却する。これをミールリング、シェーピング又は酸洗により表面を清浄化してから冷間圧延や引抜等の加工を施し、しかる後時効熱処理と冷間加工又は溶体化処理と時効熱処理と冷間加工を組合せて造られる。また最終の冷間加工後に200～600℃の調質焼鈍、テンションレバラー、テンションアニーリング等と組合せることにより、より高い特性を得ることが可能である。また本発明合金の鋳塊を直接冷間加工してから熱処理することも可能である。

(作 用)

本発明合金は上記製造方法により造られ、合金組成にもよるが強度70～120 Kg/mm²、伸び3～20%、導電率10～40% IACSの特性を示す。このような本発明合金は銅マトリックスにNiとSiの化合物、即ちNi_xSi_yを有効に分散析出させ、強度の向上と導電率及び耐熱性の向

- 7 -

では十分な効果が得られず、上限を越えると導電性を低下するばかりか、鋳塊の健全性を損ねるためである。

次にCr, V, Ti, Y, Co, Fe_xPy, Cr_xPy, Co_xPy (以下B元素群) からなる群は溶体化処理時の結晶粒の成長を抑制し、微細組織として良好な延性を獲得し、曲げ成型性を良好にするのに大きく寄与する。更に熱間加工性の向上効果も示し、製造性の向上に大きく寄与する。しかしてCr 0.01～0.4%, V 0.005～0.4%, Ti 0.005～0.4%, Y 0.005～0.2%, Fe_xPy 0.01～0.4%, Cr_xPy 0.01～0.4%, Co_xPy 0.01～0.4%の範囲内で何れか1種又は2種以上を合計0.005～0.5%と限定したのは何れも上記範囲をはずれると鋳造性を低下したり、加工性を悪化するためである。

またAl, Pb, In, Ga, Ge, As, Sb, Bi, Te, Be, Y, 希土類元素 (以下C元素群) からなる群は、快削性を良くする

- 9 -

上を可能にする。更にNiとSiは化学量論比で化合析出するので両者の比(重量)は約2～6:1程度の範囲とすることが望ましく、この範囲内において高い強度と優れた導電性が同時に得られるためである。しかして4.0%を越えて10以下のNiと、0.6～5.0%のSiと限定したのは、Ni含有量とSi含有量の何れかが下限未満では十分な強度が得られず、上限を越えると半田付け性を悪化させると共に加工性、特に熱間加工性を悪くし、製造性を害するためである。

Zn, Mn, Mg, Ca, Cd, Ag (以下A元素群) からなる群は半田付け後の信頼性の劣化を抑制すると共に、脱酸・脱硫効果を示し、合金の鋳造性や熱間加工時の欠陥発生を抑制する。しかしてZn 0.05～5.0%, Mn 0.01～5.0%, Mg 0.005～0.8%, Ca 0.005～0.8%, Cd 0.05～1.0%, Ag 0.001～0.5%の範囲内で何れか1種又は2種以上の合計を0.01～5.0%と限定したのは、何れも下限未満

- 8 -

と共に、プレス金型の摩耗を著しく抑制する働きを示すもので、何れも下限未満では効果がなく、上限を越えると鋳造性や熱間圧延性を大きく低下せしめると共に導電率や繰返し曲げ性を低下する。

本発明銅合金は上記組成からなるも、更にO₂含有量を50ppm以下とすることにより、前記Ni-Si化合物の微細かつ均一な析出並びに半田付け性及びメッキ性の向上に効果がある。しかして上限を越えると上記効果が見られなくなるばかりか、逆に低下するようになる。またS含有量を10ppm以下とすることにより、O₂と同様にNi-Si化合物の微細かつ均一な析出並びに熱間加工性の向上に効果がある。しかして上限を越えると熱間加工性を大きく低下し、製造性を悪くする。尚化合物を形成しないP量としても0.03wt%以下とすることが望ましい。又、本発明銅合金中の析出物は、メッキ性や曲げ加工性や強度等の劣化を抑制する意味で10μm以下が望ましい。

- 10 -

(実施例)

第1表に示す組成の銅合金を溶解・鑄造し、厚さ50mm、巾120mm、長さ200mmの鑄塊を得た。これを面削し、850℃で3時間均質化処理した後、830℃で熱間圧延し、これを水冷して厚さ10mmの板とした。

これ等の板について冷間圧延と中間焼鈍(620℃で1時間)を繰返し、0.4mmの板厚で溶体化処理(870℃に5分間保持後水冷)を施し、最終加工率40%で厚さ0.25mmの板に仕上げ、360℃で30分間の調質焼鈍を施した後、試験片を切り出して析出物粒径、引張強さ、導電率、曲げ成型性、メッキ密着性、半田接合強度、応力腐食割れ性及び金型摩耗度を調べた。これ等の結果を第2表に示す。

尚No.15の合金は本発明合金No.3と同組成であるが、溶体化処理時に水冷せずに炉冷を行なったものである。

引張強さはJIS Z2241に基づき、導電率はJIS-H0505に基づき測定した。曲げ成型性

- 11 -

パンチ打抜きを行なった後の金型表面を走査電顕で観察し、摩耗の程度を調査した。尚本実験は本発明合金No.1, 3, 5, 8, 9、比較合金No.10, 15及び従来合金No.16について行った。

- 13 -

(R/t)はJIS-Z2248のブロック法に基づいて試験を行ない、試験片の表面に割れを生じさせる最少曲げ半径(R)を試験片の厚さ(t)で割った値で示した。メッキ密着性は30×30mmの試験片について、表面清浄後A9メッキを行ない、これを大気中で加熱してその後のメッキ表面の脹れを観察し、550℃で5分の加熱により脹れの見られないものを○印、脹れの見られるものを×印で示した。半田接合強度については20×25mmの試験片に直径9mmの無酸素銅のリード線を60/40共晶半田により接合し、150℃で500時間の加熱加速試験後に、引張試験を行ない、その強度が加速試験前の80%以上を○印、50~80%のものを△印、それ以下のものを×印で表わした。応力腐食割れ性はJIS-C8306に基づき、アンモニア3 Vol%の雰囲気中で30kg/mm²の引張荷重をかけた定荷重試験を行ない、割れが発するまでの時間を測定した。

金型摩耗度はプレス金型について、新たに厚さ0.2mm、幅45mmのコイルを製造し、100万回

- 12 -

第 1 表

| 合金別 | No | 組 成 (%) | | | | | | | O ₂ (ppm) | S (ppm) |
|-------|----|--------------|------|-----|---------------------|---------------------|------------------|----|-------------------------|------------|
| | | Cu | Ni | Si | A 元 素 群 | B 元 素 群 | C 元 素 群 | | | |
| 本発明合金 | 1 | 残 | 4.4 | 1.0 | Mg0.03, Ag0.1 | Ti0.08, Co0.15 | Pb0.005 | 18 | 7 | |
| " | 2 | " | 5.3 | 1.2 | Zn0.8 | Cr0.12 | A0.4, I0.005 | 16 | 4 | |
| " | 3 | " | 6.8 | 1.5 | Mn0.06, Zn0.3 | V0.05, Cox Py 0.15 | Ge0.03, B0.02 | 33 | 6 | |
| " | 4 | " | 8.0 | 2.4 | Ca0.06, Mg0.14 | Zr0.11, Fex Py 0.12 | Sb0.008, Be0.03 | 27 | 6 | |
| " | 5 | " | 9.4 | 3.1 | Zn2.0, Mn0.4 | Cr0.10, V0.04 | RE0.05, A0.3 | 6 | 3 | |
| " | 6 | " | 6.0 | 1.3 | Cd0.1, Mg0.1, Zn1.4 | Ti0.10, Crx Py 0.08 | A0.52, B0.04 | 9 | 5 | |
| " | 7 | " | 8.5 | 4.1 | Mn1.2, Mg0.08 | Y0.03, V0.05 | As0.004, G0.02 | 10 | 6 | |
| " | 8 | " | 5.2 | 1.3 | Ca0.05, Ag0.12 | Cr0.14 | Bi0.008, Te0.012 | 8 | 5 | |
| " | 9 | " | 7.4 | 2.0 | Zn1.1, Ag0.05 | Ti0.05, Co0.11 | A0.14, Pb0.01 | 22 | 8 | |
| 比較合金 | 10 | " | 3.5 | 0.7 | — | — | — | 40 | 8 | |
| " | 11 | " | 12.1 | 5.2 | Ca0.04, Mn0.4 | Cr0.05 | Pb0.02 | 40 | 6 | |
| " | 12 | " | 6.4 | 1.4 | Mg1.2, Mn6.1 | Zr0.8, V0.4 | Sb0.21, Te0.18 | 19 | 7 | |
| " | 13 | " | 5.2 | 1.2 | Zn0.7 | Ti0.08 | A0.25 | 75 | 6 | |
| " | 14 | " | 4.9 | 1.0 | Cd0.2 | Cox Py 0.15 | As0.008 | 34 | 16 | |
| " | 15 | " | 6.8 | 1.5 | Mn0.06, Zn0.3 | V0.05, Cox Py 0.15 | Ge0.03, B0.02 | 33 | 6 | |
| 従来合金 | 16 | (8 % リン青銅) | | | | | | | | |

第 2 表

| 合 金 別 | No | 析出物粒 径 (μm) | 引 張 強 さ (kg/mm^2) | 導 電 率 (%IACS) | 曲 げ 成 型 性 (R/t) | メッキ密着性 (膜れ) | 半田接合強度 (kg/mm^2) | 応力腐食割れ (時) | 金 型 摩 耗 度 |
|-------|----|-----------------------|--------------------------|------------------|------------------------|----------------|-------------------------|-----------------|--------------|
| 本発明合金 | 1 | 1.5 | 78.8 | 42 | 1.2 | 無し | 0.81 | >300 | ○ |
| " | 2 | 0.4 | 92.1 | 36 | " | " | 1.02 | " | — |
| " | 3 | 1.2 | 90.7 | 40 | " | " | 1.14 | " | ○ |
| " | 4 | 0.3 | 102.1 | 36 | 1.6 | " | 1.10 | " | — |
| " | 5 | 0.8 | 118.2 | 32 | " | " | 1.14 | " | ○ |
| " | 6 | 1.1 | 100.4 | 33 | " | " | 1.08 | " | — |
| " | 7 | 1.4 | 110.0 | 25 | " | " | 1.05 | " | — |
| " | 8 | 1.2 | 83.6 | 40 | 1.2 | " | 0.88 | " | ○ |
| " | 9 | 0.5 | 114.5 | 27 | 1.6 | " | 1.00 | " | ○ |
| 比較合金 | 10 | 1.1 | 69.5 | 45 | " | " | 0.25 | " | × |
| " | 11 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| " | 12 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| " | 13 | 10.2 | 82.1 | 40 | 2.4 | 有り | 0.65 | 240 | — |
| " | 14 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| " | 15 | — | 68.5 | 38 | 0.8 | 有り | 0.94 | 200 | △ |
| 従来合金 | 16 | — | 70.0 | 13 | 0.8 | 無し | 0.34 | 60 | △ |

第1表及び第2表から明らかなように、本発明合金No.1～9は何れも従来合金(8%リン青銅)No.16と比較し、強度、導電性、半田接合強度、応力腐食割れ性に優れていることが判る。

これに対しNiやSi含有量が少なく、かつAB元素群を含まない比較合金No.10では強度が不十分であり、逆にNiやSi含有量の多い比較合金No.11及びABC元素群の含有量が多い比較合金No.12では健全な鋳塊が得られず、かつ熱間圧延時に割れを生じてしまい供試材が得られなかった。

更にO₂含有量の多い比較合金No.13では曲げ成型性やメッキ密着性が大きく劣り、半田接合性も劣化している。S含有量の多い比較合金No.14では熱間圧延で甚しい割れを生じてしまい、供試材が得られなかった。また析出粒径の大きいNo.15では、諸特性においてこれと同一組成の本発明合金No.3に対して劣っている。

(発明の効果)

このように本発明によれば、強度、導電性

(熱伝導性)、成型加工性及び耐食性が優れ、半田付け性及びメッキの信頼性が大巾に改善され、電子・電気機器として例えば半導体リードフレーム、コネクタ、スイッチ等のばね材、端子、熱交換器、各種導体として有用であり、電子・電気機器の小型化、高集積化を可能にする等、工業上顕著な効果を奏するものである。

代理人 弁理士 箕浦 清

